



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

*B05D 3-14*

~~C 23 F 7-00~~

C 23 F 17-00

DT 25 10 069 A1

⑪

## Offenlegungsschrift 25 10 069

⑫

Aktenzeichen:

P 25 10 069.0-45

⑬

Anmeldetag:

7. 3. 75

⑭

Offenlegungstag:

11. 9. 75

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱ ⑲

7. 3. 74 Japan 25670-74

14. 9. 74 Japan 105485-74

27. 9. 74 Japan 111201-74

⑳

Bezeichnung:

Verfahren zum Aufbringen von Zunderinhibitorbelägen

㉑

Anmelder:

Nippon Steel Corp., Tokio

㉒

Vertreter:

Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

㉓

Erfinder:

Asano, Hidejiro; Maeda, Shigeyoshi; Kitakyushu, Fukuoka (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt  
*Vgl. Ber. -h. 47/75*

RECEIVED  
JUN 18 2002  
TC 1700

ORIGINAL INSPECTED

DIPLO.-CHEM. DR. VOLKER VOSSIUS  
PATENTANWALT

8 MÜNCHEN 86,  
SIEBERTSTRASSE 4  
PHONE: 47 46 75  
CABLE ADDRESS: PFENZOLPATENT MÜNCHEN  
TELEX 5-29453 VOPAT D

7. März 1975

2510069

u.Z.: L 232 (PT/Vo/H)

Case: 3918

NIPPON STEEL CORPORATION

Tokyo, Japan

---

"Verfahren zum Aufbringen von Zunderinhibitorbelägen"

---

Priorität: 7. März 1974, Japan, Nr. 25 670/74  
14. September 1974, Japan, Nr. 105 485/74  
27. September 1974, Japan, Nr. 111 201/74

---

Die Erfindung betrifft den in den Ansprüchen gekennzeichneten Gegenstand.

Es sind bereits verschiedene Beschichtungstechniken zum Schutz von Metalloberflächen gegen Zunderbildung bei erhöhten Temperaturen angewendet worden, wobei die Metalloberflächen beispielsweise mit einem hitzebeständigen Material, wie feuerfesten Überzügen, Tonsubstanzen, einem keramischen Material oder einem Metalloxid, beschichtet worden ist. Vielfach ist es üblich, das hitzebeständige Material in Form einer Aufschlämmung oder Dispersion in einem geeigneten Bindemittel, wie Wasser- glas, Kieselgel oder einem wasserlöslichen Polymerisat, einzusetzen, beispielsweise durch Bürsten, Sprühen, Eintauchen oder

509037/0369

2510069

Übertragen, wobei ein Zunderinhibitorbelag vor der Übertragung zunächst auf eine flexible, dünne Edelstahlplatte aufgetragen wird. Nach dem Auftragen des Gemisches aus Zunderinhibitor und Bindemittel wird die Beschichtung bei gewöhnlichen Temperaturen oder bei Temperaturen von etwa 100°C in situ verfestigt. Dabei ist es erforderlich, daß die gebildete getrocknete Beschichtung für diffundierende Eisen(II)- und Sauerstoff-Ionen undurchlässig wird. Die nach den vorstehend beschriebenen üblichen Verfahren durchgeföhrten Beschichtungen können jedoch den gebildeten Belägen keine ausreichenden Zunderinhibitoreigenschaften verleihen, da während der Verfestigung der Beschichtung, die durch Trocknung von der Oberfläche ausgeht, das Wasser in den tieferen Schichten des Belags eine längere Zeit verbleibt. Beim Erhitzen des beschichteten Metallsubstrats auf höhere Temperaturen verdämpft das verbliebene Wasser unter Bläschenbildung, wodurch die Beschichtung bricht. Zur Vermeidung der Bläschenbildung muß das Verfestigen bei gewöhnlichen Temperaturen oder bei Temperaturen unterhalb 100°C über eine lange Zeitdauer hindurch durchgeföhrtd werden. Dadurch erfordert dieses Verfahren einen sehr hohen Zeitaufwand. Darüber hinaus entstehen damit keine zufriedenstellenden Zunderinhibitorbeläge.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zum Aufbringen von Zunderinhibitorbelägen auf Metalle zu schaffen, wodurch Zunderinhibitorbeläge mit verbesserten Inhibitoreigenschaften entstehen, die gleichzeitig eine erhöhte Bindung zur Metalloberfläche aufweisen.

509837/0969

2510069

Die Lösung der Aufgabe beruht auf dem überraschenden Befund, daß durch Aufbringen einer Masse aus einem kolloidalen Zunderinhibitor und einem wässrigen Bindemittel auf eine Metalloberfläche und gleichzeitiges Anlegen einer Gleichspannung zwischen dem beschichteten Metall (Grundwerkstoff) und einem elektrisch leitenden Körper, der die Masse sandwichartig überdeckt, wobei der Grundkörper als positive oder negative Elektrode und der elektrisch leitende Körper als negative oder positive Gegenelektrode, die beispielsweise in Form einer dünnen Stahlplatte ausgeformt ist, eingesetzt werden und durch abschließende Trocknung der Beschichtung die zunderinhibierenden Eigenschaften des zuletzt getrockneten und verfestigten Belags, verglichen mit den Eigenschaften von bekannten Belägen, die ohne Anwendung einer Gleichspannung aufgebracht worden sind, wesentlich verbessert sind. Gleichzeitig kann hierdurch die Trocknungs- und Verfestigungsdauer beträchtlich verringert werden.

Möglicherweise wird die Zunderinhibitor-Komponente, d.h. das Silikatmineral, Metalloxid oder Metallpulver, das die disperse Phase der auf die Metalloberfläche aufgebrachten Beschichtung darstellt, in der Nähe der Oberfläche des Grundwerkstoffs durch Elektrophorese konzentriert. Andererseits wird das Wasser, das einen Teil des Dispersionsmediums darstellt, durch Elektroosmose zur Oberfläche der Beschichtung bewegt und kann dort entweichen. Durch die elektrophoretische Abscheidung wird die Bindungsstärke zwischen dem gebildeten Belag und der Oberfläche des Grundwerkstoffs erhöht. Durch die elektrophoretische Abscheidung wird die Konzentration der Zunderinhibitor-Komponente

2510069

erhöht, wodurch weniger Wasserdampfbläschen gebildet werden, die sonst beim Erhitzen des beschichteten Grundwerkstoffs auf höhere Temperaturen entstanden wären. Dadurch erhalten die erfundungsgemäß beschichteten Beläge verbesserte Zunderinhibitoreigenschaften.

Fig. 1 zeigt die durch Elektroosmose bewirkte unterschiedliche Verteilung des Wassergehalts entlang der Beschichtung. Auf der Ordinate ist der Wassergehalt in Prozenten aufgetragen und die Abszisse zeigt den Abstand von der Oberfläche des Grundwerkstoffs an. Die Parallelle zur Abszisse bei einem Wassergehalt von etwa 25% entspricht einer einheitlichen Wasserverteilung entlang der Schichtdicke vor dem Anlegen der Gleichspannung. Die eingetragene Kurve entspricht dem Wassergehalt entlang der Schichtdicke nach dem Anlegen einer Gleichspannung.

Die Elektroosmose tritt in kolloidalen Dispersionen gewöhnlich als reziproke Erscheinung der Elektrophorese auf. Beim Anlegen einer Gleichspannung zwischen zwei Elektroden, die in eine solche kolloidale Dispersion eintauchen, werden die gleich geladenen kolloidalen Teilchen in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode bewegt, so daß z.B. negativ geladene Teilchen zur positiven Elektrode bewegt werden. Diese Erscheinung wird Elektrophorese genannt und findet in einer Beschichtungstechnik, die elektrophoretische Lackierung genannt wird, Anwendung. Außerdem werden mit Hilfe des elektrophoretischen Abscheidungsverfahrens Metallteilchen aus Suspensionen in organischen Medien wiedergewonnen. Im Fall, daß eine semipermeable

509837/0969

Membran zwischen positiver und negativer Elektrode angebracht wird, so daß die kolloidale Dispersion in zwei entsprechende Zellen aufgeteilt ist, steigt beim Anlegen einer Gleichspannung zwischen den Elektroden der Flüssigkeitsspiegel der Dispersion in der negativen Zelle aufgrund einer Behinderung der Bewegung der negativ geladenen kolloidalen Teilchen in Richtung auf die positive Elektrode. Eine ähnliche Erscheinung, wie sie in der vorstehend geschilderten Elektroosmose beobachtet wird, kann in dem Fall einer im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Beschichtungsmasse beobachtet werden. Hierbei ist das Volumenverhältnis des Dispersionsmediums Wasser zu den kolloidalen Teilchen als disperse Phase so gering, so daß die Beweglichkeit der Teilchen weitgehend eingeschränkt ist, wodurch sich ein netzartiges Gefüge aus kolloidalen Teilchen bildet, das als semipermeable Membran wirkt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht die disperse Phase aus mindestens einem bekannten hitzebeständigen Material, wie einem Metalloxid, einem Silikatmineral oder Metallpulvern. Das Dispersionsmedium besteht aus einem wässrigen Bindemittel, das aus Wasserglas (einer wässrigen Lösung von Natriumsilikaten), Kieselsäuresol (einer wässrigen Dispersion) oder einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Polymerisats, beispielsweise einem Polyacrylat, besteht. Die hitzebeständigen Teilchen werden in einem geeigneten Verhältnis zum wässrigen Bindemittel eingesetzt, so daß die gebildete Dispersion zum mechanischen Aufbringen einer Beschichtung auf eine Metallocberfläche in an sich bekannter

2510069

Weise ausreichend flüssig ist. Das Aufbringen kann beispielsweise durch Bürsten, Sprühen, <sup>Eintauchen</sup> oder Übertragen erfolgen. Bei Beschichtungsmassen der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung hat die disperse Phase das Bestreben zur positiven Elektrode zu wandern. Diese Wanderungstendenz ist nur gering, sofern die disperse Phase aus nur einem Silikatmineral, beispielsweise Kaolin, besteht. Das Wanderungsbestreben kann jedoch durch Versetzen des Kaolins mit Metalloxidteilchen, beispielsweise Chrom(III)-oxid, verstärkt werden, wobei der Wassergehalt in der abgeschiedenen Beschichtung durch Elektroosmose vermindert wird. In dem vorstehend genannten Bindemittel weisen die Metalloxidteilchen eine negative Ladung auf und adsorbieren dadurch selektiv einige Anionen aus dem Bindemittel, beispielsweise Silikationen, sofern das Bindemittel aus Wasserglas besteht, oder Polyacrylationen, sofern das Bindemittel eine wässrige Polyacrylatlösung darstellt. Möglicherweise sind auch die Silikatmineral-Teilchen bei der Adsorption der Anionen beteiligt, jedoch ist ein genauer Mechanismus nicht bekannt. Beim Anlegen einer Gleichspannung zwischen dem beschichteten Metall-Grundwerkstoff und einem elektrisch leitenden Körper muß der Grundwerkstoff die positive Elektrode darstellen und der die negative Elektrode darstellende leitende Körper muß an der dem Grundwerkstoff gegenüberliegenden Seite der Beschichtung angebracht werden. In dieser Anordnung kann zwischen der positiven und negativen Elektrode eine beliebige Gleichspannung angelegt werden. Vorzugsweise wird in einem Spannungsbereich von einigen Volt/cm bis 200 Volt/cm gearbeitet. Werden sehr hohe Spannungen angewandt, so führt das zu einem unerwünschten

509837/0969

2510069

Ansteigen der Gasentwicklung zwischen den Elektroden. Die Zeitdauer der angelegten Spannung hängt von der Zusammensetzung der Beschichtung ab. Vorzugsweise wird bei Beschichtungsdicken von weniger als 1 mm während 3 bis 10 Minuten eine Spannung von 3 bis 6 Volt angelegt.

Im Falle eines wässrigen Tonerde-Sol-Bindemittels weisen die kolloidalen Teilchen des darin dispergierten Silikatminerals oder Metalloxids durch Adsorption einiger positiv geladener Tonerde-Ionen eine positive Ladung auf. In diesem Fall muß der beschichtete Grundwerkstoff zum Erzielen der vorstehend beschriebenen Ergebnisse als negative Elektrode eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in an sich bekannter Weise durch Eintauchen des zu beschichtenden Grundwerkstoffs und der Gegenelektrode in eine kolloidale Dispersion des hitzebeständigen Materials, in einer ähnlichen Weise wie es bei der üblichen elektrophoretischen Lackierung der Fall ist, durchgeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Beschichtung jedoch mit Hilfe des Übertragungsverfahrens durchgeführt. Dabei wird die Beschichtungsmasse zunächst in einer erwünschten vorbestimmten Belegung auf eine dünne Stahl- oder Edelstahlplatte mechanisch aufgetragen, beispielsweise durch Bürsten oder Sprühen. Die beschichtete Übertragungsplatte wird sodann auf einen Grundwerkstoff, beispielsweise eine Metallplatte, geschichtet, wobei der Belag in einer sandwichartigen Anordnung zwischen den

2510069

beiden Platten zu liegen kommt. Anschließend wird zwischen dem Grundwerkstoff als positiver Elektrode und der Abziehplatte als negativer Elektrode eine Gleichspannung angelegt. In diesem Fall wird die Grenzzone zwischen der Beschichtung und der Übertragungsplatte mit Wasser gefüllt, wodurch ein Abheben der Übertragungsplatte von dem Belag sehr leicht durchgeführt werden kann. Die Übertragungsplatte kann wiederholt eingesetzt werden. Bisher war es bekannt, Grundwerkstoff und eine dünne Übertragungsplatte zu erhitzen.

Als metallischer Grundwerkstoff wird vorzugsweise ein eisenhaltiges Metall eingesetzt.

Spezielle Beispiele für im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt verwendbare Metalloxide sind Chrom(III)-oxid, Aluminium-oxid, Titanoxid, Eisen(II,III)-oxid, Eisen(III)-oxid, Kobalt-oxid, Nickeloxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Zinnoxid, Zirkoniumoxid oder Vanadinoxid oder ein Gemisch aus mindestens zwei dieser Oxide. Spezielle Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Metallpulver sind Aluminium-, Kobalt-, Chrom- oder Zinnpulver oder ein Gemisch aus mindestens zwei dieser Metalle. Vorzugsweise wird als Silikatmineral ein Kieselsäure-Tonerde-System eingesetzt. Spezielle Beispiele sind Kaolin, Feldspat, Bentonit oder Schamotte. Weiterhin sind Kieselsäure-Magnesia-Systeme bevorzugt, wie Talk oder Steatit, sowie Kieselsäure-Anhydrid. Spezielle Beispiele für bevorzugt eingesetzte Bindemittel sind anorganische Verbindungen, wie Kieselsäuresol (wässrige Dispersion),

509837/0969

2510069

Tonerde-Sol, Wasserglas oder Polyphosphorsäurelösungen, oder organische Verbindungen, wie Polyacrylsäureester, Acrylpolymerisate, Polyvinylalkohol, Polyacrylnitril oder Epoxidharze.

Weitere Einzelheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nachstehend anhand der Zeichnung näher erläutert:

Das Diagramm in Fig. 1 zeigt die unterschiedliche Verteilung des Wassergehalts in einer aufgebrachten Beschichtung auf einem Grundkörper vor und nach dem Anlegen einer Gleichspannung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die Fig. 2, 3 und 4 stellen schematische Schnittzeichnungen durch verschiedene zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtungen dar.

Fig. 2 zeigt eine Walzenauftragsvorrichtung, die aus zwei übereinander angeordneten Auftragswalzen 2 und 2' aus einem leitenden Material besteht. Dabei werden die gegenüberliegenden Oberflächen einer Eisen- oder Stahlplatte 1 mit Hilfe der Walzen 2 und 2' gleichzeitig mit einer Inhibitor-Bindemittel-Masse, deren Zusammensetzung vorstehend beschrieben wurde, beschichtet. Die Zufuhr der Beschichtungsmasse auf die Walzen 2 und 2' erfolgt aus den Reservoirs 3 und 3', während die Platte 1 durch einen Spalt zwischen den Walzen 2 und 2' hindurchgezogen wird, wobei eine Gleichspannung angelegt wird, die vom Ladungsvorzeichen der kolloidalen Teilchen der Beschichtung abhängt. Betragen beispielsweise die Schichtdicke der aufge-

509837/0969

2510069<sub>2</sub>

tragenen Beschichtung 1 mm, die Stromdichte 20 bis 100 mA/dm und die Spannung 5 bis 10 Volt, so ist dies ausreichend, um der zuletzt getrockneten Beschichtung auf der Eisen- oder Stahloberfläche die erwünschten Zunderinhibitor-Eigenschaften zu verleihen. Wird eine zu hohe Spannung angewendet, so entstehen durch Elektrolyse des Wassers Gase, wodurch die Beschichtung rauh wird. Die verwendete Gleichspannung muß entsprechend der betreffenden Beschichtungszusammensetzung und der angewendeten Schichtdicke kontrolliert werden. Nach beendetem Aufbringen der Beschichtung wird die beschichtete Platte 1 getrocknet. Dieser Trocknungsvorgang erfolgt 5 bis 10 mal schneller als die bisher bekannten Trocknungsvorgänge, ohne daß die Beschichtung Risse aufweist, wodurch getrocknete Beschichtungen von schönem Aussehen erhalten werden.

In der Walzenauftragsvorrichtung aus Fig. 2 können die Anordnung und der Aufbau der Walzen 2 und 2' sowie der Reservoirs 3 und 3' in an sich bekannter Weise kombiniert werden. Im Fall einer einseitigen Beschichtung kann eine der beiden Walzen-Reservoir-Kombinationen entweder entfernt oder nicht in Betrieb genommen werden, wodurch von dieser Seite keine Beschichtungsmasse zur Walze gelangt. Weiterhin können anstelle von Walzen aus leitenden Materialien mit jeweils festen Oberflächen auch solche Auftragswalzen eingesetzt werden, die aus einem nicht leitenden Material, wie Schaum, Filz oder Kautschuk, bestehen, wobei die Walzenoberflächen beispielsweise mit einem leitenden Netz von 0,15 bis 0,07 mm lichter Maschenweite beschichtet sind.

509837/0969

2510069

Fig. 3 zeigt eine zur Übertragung geeignete Walzenauftragsvorrichtung, die aus einem Endloseband 307 besteht, das innen aus Leder und an der Außenseite aus einem Metallnetz mit einer lichten Maschenweite von 0,15 bis 0,07 mm besteht und von einem Paar Antriebswalzen 306 angetrieben wird, weiterhin einer Auftragswalze 312, einer Dosierwalze 313 und einem Reservoir 315, das der Zufuhr der im erfindungsgemäßen Verfahren beschriebenen Beschichtungsmasse 314 zur Auftragswalze 312 dient, wobei die Zufuhrmenge der Beschichtungsmasse durch Einstellen der Spaltbreite zwischen den Walzen 312 und 313 kontrolliert wird. Die Auftragswalze 312, deren Drehrichtung entgegengesetzt der Drehrichtung der Walzen 306 ist, befindet sich nächst dem endlosen Übertragungsband 307, wobei durch die Auftragswalze 312 eine Beschichtung auf die Bandoberfläche des endlosen Bands 307, das von den Antriebswalzen 306 angetrieben wird, aufgebracht wird. Die zu beschichtende Eisen- oder Stahlplatte 301 wird über den Rollgang 311 zu der Stelle geführt, an der die Oberfläche der Platte 301 mit der durch das Übertragungsband 307 beförderten Beschichtung in Berührung gebracht wird. Der Abstand zwischen der Platte 301 und dem anliegenden Teil des Bands 307 wird durch senkrechte Verstellung der Antriebswalzen 306 beeinflußt. Zwischen der Platte 301 und dem leitenden Band 307 wird aus einer Energiequelle 309 über ein Paar Kontakte 310 und einem Einzelkontakt 308, wobei die Kontakte 310 als Schleifkontakte an den gegenüberliegenden Längskanten der Platte 301 angeordnet sind und der Kontakt 308 mit der Oberfläche des leitenden Netzes von Band 307 in Berührung ist, eine Gleichspannung angelegt. Die Beschichtung wird beim Lauf

2510069

des Bandes 307 über die hintere Walze 306 auf die Platte 301 übertragen. Im Zeitintervall zwischen der Berührung der Platte 301 mit der Beschichtung und dem Zeitpunkt, an dem das Band 307 an der hinteren Walze 306 von der Platte 301 entfernt wird, wird entlang der Beschichtung eine Gleichspannung angelegt. Diese bewirkt eine elektrophoretische Abscheidung von kolloidalen Teilchen auf der Plattenoberfläche, wodurch die Bindung der Beschichtung zur Metallocberfläche verstärkt wird, und bewirkt weiterhin durch Elektroosmose eine Wanderung des Wassers, das durch die Oberfläche der abgeschiedenen kolloidalen Teilchenschicht wandert, wodurch die anschließende Trocknung erleichtert wird. Die Trocknung kann durch direktes Aufblasen von erhitzter Luft auf die Oberfläche der Beschichtung auf der Platte 301 oder durch Adsorbieren des durch Elektroosmose freigesetzten Wassers auf der Beschichtungsoboberfläche erfolgen, wobei ein saugfähiges Material mit der Schichtoberfläche in Berührung gebracht wird. Durch eine Anordnung des saugfähigen Materials zwischen dem Leder und dem Metallnetz des Bandes 307 kann das durch Osmose freigesetzte Wasser wirkungsvoll entfernt werden.

Wie aus der Beschreibung der in Fig. 2 und 3 dargestellten Beschichtungsvorrichtung hervorgeht, erfolgt das Anlegen einer Gleichspannung zur gleichen Zeit, in der die Beschichtung von Platte 1 oder 301 vorgenommen wird. Das Anlegen der Gleichspannung kann jedoch auch in einer zeitlich verschobenen Reihenfolge erfolgen. Die Beschichtungsvorrichtung in Fig. 4 ist für solche Zwecke eingerichtet. Sie arbeitet mit einer Gieß-

- 13 -

auftragseinrichtung und mit einem endlosen Band als Elektrode. Die Gießauftragseinrichtung besteht aus einem Reservoir 402, aus dem die vorstehend beschriebene Beschichtungsmasse auf eine Oberfläche der zu beschichtenden Metallplatte entnommen wird. Dabei wird die Platte über den Rollgang 411 geführt. Die Schichtdicke des entstehenden Belags wird dabei mit Hilfe eines verstellbaren Schiebers 404 des Reservoirs 402 eingestellt. Nach erfolgter Beschichtung der Platte 401 wird diese auf weiteren Walzen des Rollgangs 411 transportiert, wobei sie mit einer läufenden Endloseband-Elektrode 407, die auf einem Paar Antriebswalzen 406 gemäß Fig. 3 angebracht ist, in Berührung steht. Hierbei erfolgt die vorstehend beschriebene Entfernung des Wassers aus der Beschichtung mittels Elektroosmose.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Teile, Prozente und Verhältnisse beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### B e i s p i e l 1

Zur Herstellung einer Beschichtungsmasse werden 30 Teile Kolin und 10 Teile Chrom(III)-oxid in 22 Teilen eines 20prozentigen wäßrigen Kieselsäuresols dispergiert. Die Beschichtungsmasse wird auf die Oberfläche einer SS-41 Stahlplatte (Dicke: 10 mm, Fläche:  $100 \times 100 \text{ mm}^2$ ) durch Bürsten aufgebracht. Der Flächenauftrag (feucht) beträgt  $3 \text{ g/dm}^2$ . Auf die Beschichtung wird eine 0,3 mm dicke Stahlfolie gelegt, so daß die Beschichtung zwischen der Stahlplatte und der Stahlfolie sandwichartig bedeckt ist. Anschließend wird zwischen der

Stahlplatte und der Stahlfolie während 3 Minuten eine Gleichspannung von 3 Volt angelegt, wobei die Stahlplatte als positive und die Folie als negative Elektrode eingesetzt wird. Danach wird die Folie von der Schicht der abgeschiedenen kolloidalen Teilchen entfernt. Die abgezogene Folie ist nahezu frei von anhaftenden Schichtteilchen, da die Beschichtung in der Nähe der Folie ausreichend mit Wasser gesättigt war. Zur Trocknung wird die beschichtete Stahlplatte 10 Minuten auf 80°C und anschließend 2 Stunden auf 1000°C an der Luft erhitzt. Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäß hergestellte Beschichtung verbesserte Zunderinhibitoreigenschaften gegenüber bekannten Beschichtungen aufweist.

#### B e i s p i e l 2

Zur Herstellung einer Beschichtungsmasse werden 30 Teile Kaolin, 10 Teile Chrom(III)-oxid und 10 Teile Aluminiumoxid in einem Bindemittel aus 30 Teilen Wasserglas und 10 Teilen Wasser dispergiert. Die Beschichtungsmasse wird auf einem Stahl-Grundkörper aufgetragen. Der Flächenauftrag beträgt  $8 \text{ g/dm}^2$ . Gemäß Beispiel 1 wird sodann 5 Minuten mit einer Gleichspannung von 3 Volt eine elektroosmatische Behandlung durchgeführt. Anschließend wird die Folie abgezogen. Der beschichtete Grundkörper wird sodann 30 Minuten auf 80°C und anschließend 2 Stunden auf 1000°C an der Luft erhitzt. Die Zunderinhibitoreigenschaften der hergestellten Beschichtung sind ebenso gut wie die der Beschichtung gemäß Beispiel 1.

Beispiel 3

2510069

Zur Herstellung einer Beschichtungsmasse werden 20 Teile Bentonit, 10 Teile Aluminiumoxid und 5 Teile Kobaltoxid in 20 Teilen einer 15prozentigen Lösung eines Polymethylmethacrylat-Polyacrylsäure-Copolymerisats in einer 15prozentigen wässrigen Ammoniumsalzlösung dispergiert. Die hergestellte Beschichtungsmasse wird auf einen Stahl-Grundkörper aufgetragen. Der Flächenauftrag beträgt  $2 \text{ g/dm}^2$ . Danach wird gemäß Beispiel 1 zur Durchführung einer elektroosmotischen Behandlung 2 Minuten eine Gleichspannung von 6 Volt angelegt. Anschließend wird die Folie abgezogen. Der beschichtete Stahl-Grundkörper wird sodann 1 Stunde bei Umgebungstemperatur und anschließend 2 Stunden auf  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt. Die entstandene Beschichtung weist ebenso gute Zunderinhibitoreigenschaften auf, wie die nach Beispiel 1 hergestellte Beschichtung.

Beispiel 4

Zur Herstellung einer Beschichtungsmasse werden 10 Teile Chrom(III)-oxid, 30 Teile Kalium-Feldspat und 10 Teile Chrompulver in 25 Teilen einer 15prozentigen Lösung von Polyacrylnitril in Wasser dispergiert. Die entstandene Beschichtungsmasse wird auf einen Stahl-Grundkörper aufgetragen. Der Flächenauftrag beträgt  $2 \text{ g/dm}^2$ . Anschließend wird gemäß Beispiel 1 eine elektroosmotische Behandlung durchgeführt, wobei 5 Minuten eine Gleichspannung von 5 Volt angelegt wird. Der beschichtete Belag wird danach 10 Minuten bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet, anschließend wird der Stahl-Grundkörper mit der getrockneten Beschichtung weitere 4 Stunden auf  $800^\circ\text{C}$  erhitzt. Die entstandene

509837/0969

Beschichtung weist ebenso gute Zunderinhibitoreigenschaften auf, wie die nach Beispiel 1 hergestellte Beschichtung.

In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse von Versuchen bezüglich der Zunderinhibitoreigenschaften und der Haftfestigkeit der Beschichtungen aus den Beispielen 1 bis 4 sowie einem Vergleichsversuch zusammengefaßt.

Tabelle I

Zunderinhibitoreigenschaften und Haftfestigkeit auf dem Grundkörper von Beschichtungen:

	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3 <sup>*)</sup>	Beisp. 4	Ver-gleich
Gebildeter Zunder, g/dm <sup>2</sup>	1,6	1,8	1,3	0,9	2,3
Haftfestigkeit der Beschichtung	gut	gut	gut	gut	ziemlich schlecht

\*) Versuchsdurchführung gemäß Beispiel 1 unter Ausschluß der elektroosmotischen Behandlung

### B e i s p i e l 5

Zur Herstellung einer Beschichtungsmasse werden 40 Teile Schamotte, 10 Teile Chromoxid und 10 Teile Kieselsäure-Anhydrid in 20 Teilen Tonerde-Sol dispergiert. Die entstandene Beschichtungsmasse wird durch Bürsten auf eine Stahloberfläche aufgebracht. Der Flächenauftrag (feucht) beträgt 10 g/dm<sup>2</sup>. Anschlie-

Send wird die Beschichtung mit einer Stahlfolie bedeckt, so daß die Beschichtung <sup>sich</sup> in einer sandwichartigen Anordnung zwischen dem Stahl-Grundkörper und der Stahlfolie befindet. Anschließend wird zwischen dem Grundkörper und der Stahlfolie während 1 Minute eine Gleichspannung von 5 Volt angelegt, wobei der Grundkörper als negative und die Stahlfolie als positive Elektrode geschaltet wird. Danach wird die Folie entfernt. Die entstandene Beschichtung weist ein glattes Aussehen auf und haftet fest an der Stahloberfläche. Es wurde festgestellt, daß vor dem Abziehen der Folie bereits 60% des Wassers entfernt waren. Dadurch verringert sich die Trocknungsduer bei Anwendung des erfundungsgemäßen elektroosmotischen Verfahrens auf ein Drittel der Zeit, die ohne Anwendung des elektroosmotischen Verfahrens benötigt worden wäre. Die entstandene Beschichtung weist keine Sprünge auf. Sie besitzt verbesserte Zunderinhibitoreigenschaften.

#### B e i s p i e l 6

Zur Herstellung einer Beschichtungsmasse werden 40 Teile Kaolin, 10 Teile Kalium-Feldspat, 10 Teile Aluminiumoxid und 5 Teile Kobaltpulver in einem Bindemittel aus 20 Teilen Tonerde-Sol und 5 Teilen Wasser dispergiert. Die entstandene Beschichtungsmasse wird auf eine Stahloberfläche aufgebracht. Gemäß Beispiel 5 wird anschließend eine elektroosmotische Behandlung durchgeführt. Der entstandene Belag haftet fest auf der Stahloberfläche. Die getrocknete Beschichtung weist außerdem eine gute Oberflächenbeschaffenheit auf.

## B e i s p i e l 7

Zur Herstellung einer Beschichtungsmasse werden 40 Teile Bento-nit, 10 Teile Titanoxid und 5 Teile Zinnpulver in 20 Teilen Tonerde-Sol dispergiert. Die entstandene Beschichtungsmasse wird auf einer Stahloberfläche aufgetragen. Danach wird gemäß Beispiel 5 eine elektroosmotische Behandlung durchgeführt. Die entstandene Beschichtung haftet fest auf der Stahloberfläche. Die getrocknete Beschichtung weist außerdem eine gute Oberflächenbeschaffenheit auf.

## B e i s p i e l 8

Zur Herstellung einer Beschichtungsmasse werden 40 Teile Talk, 10 Teile Eisen(II,III)-oxid und 5 Teile Zirkoniumoxid in 20 Teilen Tonerde-Sol dispergiert. Die entstandene Beschichtungsmasse wird auf eine Stahloberfläche aufgetragen. Anschließend wird gemäß Beispiel 5 eine elektroosmotische Behandlung durchgeführt. Die Haftfestigkeit der entstandenen Beschichtung auf der Oberfläche des Grundkörpers ist ausgezeichnet. Die getrocknete Beschichtung weist außerdem eine hervorragende Oberflächenbeschaffenheit auf.

P a t e n t a n s p r ü c h e

2510069

1. Verfahren zum Aufbringen von festen Zunderinhibitorbelägen auf Metalle, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Metall (Grundwerkstoff) eine durch Dispergieren von mindestens einem Metalloxid und/oder Metallpulver und/oder Silikatmineral in mindestens einem Bindemittel hergestellte Masse aufbringt, gleichzeitig oder danach an den Grundwerkstoff und einen elektrisch leitenden Körper, der auf der Masse sandwichartig angeordnet ist, eine Gleichspannung anlegt, hierdurch zunächst einen Teil des Wassers aus der Masse durch Elektroosmose entfernt und anschließend das verbliebene Wasser im elektrophoretisch abgeschiedenen Belag durch Trocknen entfernt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metalloxid Chrom(III)-oxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Eisen(II,III)-oxid, Eisen(III)-oxid, Kobaltoxid, Nickeloxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Zinnoxid, Zirkoniumoxid oder Vandinoxid oder ein Gemisch aus mindestens zwei dieser Oxide einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallpulver Aluminium-, Kobalt-, Chrom- oder Zinnpulver oder ein Gemisch aus mindestens zwei dieser Metalle einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Silikatmineral Kaolin, Feldspat, Bentonit, Schamotte, Talk, Steatit oder Kieselsäure-Anhydrid oder ein Gemisch aus minde-

509837/0969

stens zwei dieser Mineralien einsetzt.

2510069

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Bindemittel Kieselsäuresol (wässrige Dispersion), Tonerde-Sol, Wasserglas, eine Polyphosphorsäurelösung, einen Polyacrylsäureester, ein Acrylpolymerisat, Polyvinylalkohol, Polyacrylnitril oder eine wässrige Lösung eines Epoxidharzes oder ein dieser Gemisch aus mindestens zwei Komponenten einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als elektrisch leitenden Körper eine gegebenenfalls poröse Metallplatte oder ein Metallnetz verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als leitenden Körper eine Walze verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als leitenden Körper ein über ein Paar Antriebswalzen geführtes Endlosband verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Grundwerkstoff ein eisenhaltiges Metall einsetzt.

21  
Leerseite

FIG. 1 <sup>83.</sup>

2510069

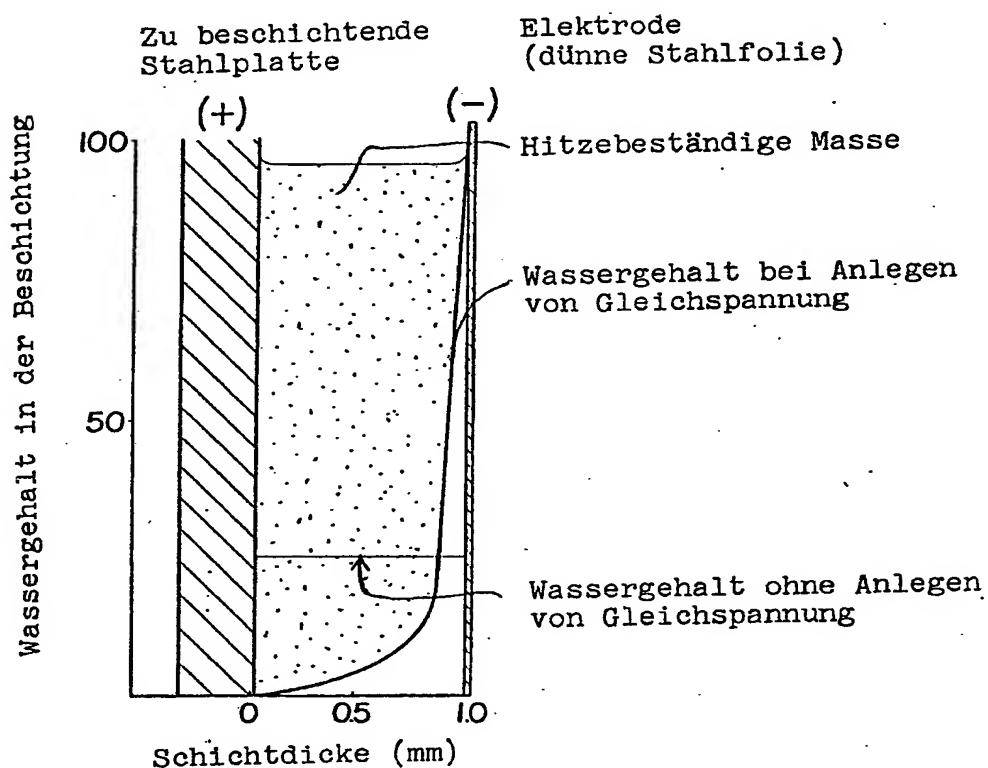
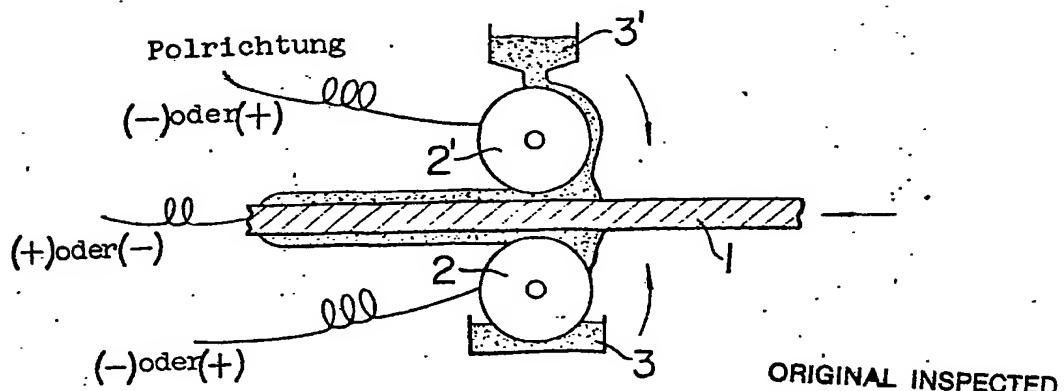


FIG. 2



ORIGINAL INSPECTED

509837/0969

C23F

7-00

AT: 07.03.1975 01:11.09.1975

2510069

28.

FIG. 3

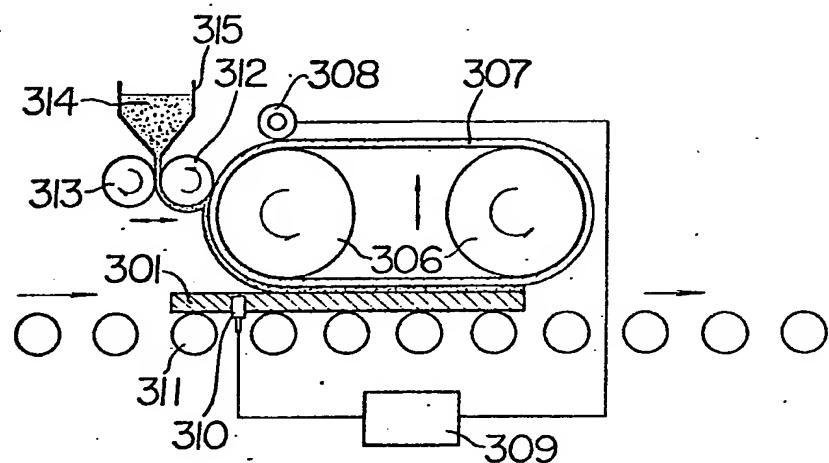
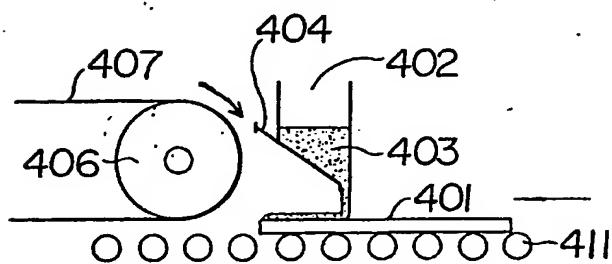


FIG. 4



509637/0969